

ABSTRACT FOR EP 0 802 207

=> s ep0802207/pn

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1998-010794 [02] WPIX
DNC C1998-003898
TI Binder for co-extrusion used for e.g. packaging - based on mixture of
co-grafted polyolefin(s).
DC A13 A17 A23 P73
IN BREYSSE, L; ROBERT, P; BREYSSE, L M; ROBERT, P M
PA (AQOR) ELF ATOCHEM SA
CYC 16

PI EP 802207 A1 19971022 (199802)* FR 16p <--
R: AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI LU NL SE
CA 2203178 A 19971019 (199820)
JP 10067863 A 19980310 (199820) 14p
KR 97070084 A 19971107 (199845)

ADT EP 802207 A1 EP 1997-400814 19970409; CA 2203178 A CA 1997-2203178
19970418; JP 10067863 A JP 1997-117607 19970421; KR 97070084 A KR
1997-14634 19970419

PRAI FR 1996-4938 19960419

AB EP 802207 A UPAB: 19990616

Mixture used as binder for coextrusion comprises at least one polyethylene or ethylene copolymer (A); and at least one polymer (B) selected from polypropylene or one of its copolymers (B1), poly(1-butene) homo- or copolymer (B2), and polystyrene homo- or copolymer (B3). Mixture of (A) and (B) is grafted by functional monomer which is itself optionally diluted by at least one polyolefin (C), or at least one elastomeric polymer (D), or by a mixture of (C) and (D).

Also claimed is a multilayer structure containing the binder.

USE - For making multilayer materials (claimed) for e.g. packaging.

ADVANTAGE - Invention provides method of grafting increased quantities of functional monomer onto mixtures of polyethylene and polypropylene.

Dwg.0/0

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 802 207 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.10.1997 Bulletin 1997/43

(51) Int Cl.⁶: **C08F 255/00, C08F 255/02**
// (C08F255/02, 222:06)

(21) Numéro de dépôt: **97400814.6**

(22) Date de dépôt: **09.04.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI LU NL SE

• **Breyse, Laurent M.**
27300 Bernay (FR)

(30) Priorité: **19.04.1996 FR 9604938**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire: **Neel, Henry**
Elf Atochem S.A.,
Dept. Propriété Industrielle,
La Défense 10,
Cedex 42
92091 Paris La Défense (FR)

(72) Inventeurs:
• **Robert, Patrice M.**
27170 Beaumont le Roger (FR)

(54) **Liant de coextrusion à base d'un mélange de polyoléfines cogreffées**

(57) L'invention concerne un mélange utile comme liant de coextrusion, comprenant :

- au moins (A) un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène,
- au moins (B) choisi parmi (B1) le polypropylène ou un copolymère du propylène, (B2) le poly (1-butène) homo ou copolymère, et (B3) le polystyrène homo ou copolymère,

le mélange de (A) et (B) étant greffé par un monomère fonctionnel, ce mélange greffé étant lui-même éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C) ou dans au moins un polymère (D) à caractère élastomérique ou dans un mélange de (C) et (D).

Ce monomère fonctionnel est de préférence de l'anhydride maléique.

L'invention concerne aussi des structures polyoléfine/liant/polyamide, EVOH, Polyester ou Métal.

Elle est utile pour faire des emballages.

EP 0 802 207 A1

Description

La présente invention concerne un liant de coextrusion à base d'un mélange de polyoléfines cogreffées.

Elle concerne plus précisément un mélange, utile comme liant de coextrusion, d'au moins (A) un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'au moins (B) choisi parmi (B1) le propylène ou un copolymère du propylène, (B2) le poly (1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère, le mélange de (A) et (B) étant greffé par un monomère fonctionnel, ce mélange greffé étant lui-même éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D).

Ces liants de coextrusion sont utiles par exemple pour fabriquer des matériaux multicouches pour l'emballage. On peut citer les matériaux comprenant un film de polyamide (PA) et un film de polyéthylène (PE), le film de polyéthylène pouvant être laminé sur le film de polyéthylène ou coextrudé avec le polyamide. Le liant de coextrusion est disposé entre le polyéthylène et le polyamide pour une bonne adhésion du PA et du PE. Ces matériaux multicouches peuvent être des structures à trois couches PE/liant/EVOH dans lesquelles EVOH désigne un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique ou un copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA) saponifié en partie ou en totalité ou des structures à cinq couches PE/liant/EVOH/liant/PE.

L'art antérieur EP 35392 a décrit des polyéthylènes ou des copolymères de l'éthylène contenant au moins 85% en moles d'éthylène greffés par de l'anhydride maléique. Ces polyéthylènes greffés peuvent être ensuite dilués dans des polyéthylènes ou des copolymères de l'éthylène contenant au moins 50% en mole d'éthylène à condition que le mélange contienne au moins 80% en moles d'éthylène. Ces produits sont des liants de coextrusion. L'art antérieur EP 188 926 a décrit des polypropylènes greffés par de l'anhydride maléique, utiles comme liants de coextrusion.

Le greffage radicalaire de monomères fonctionnels sur les polyoléfines se fait soit à l'état fondu, soit en solution en utilisant des initiateurs de radicaux comme les peroxydes, soit à l'état solide par irradiation. Sous l'action des radicaux, des réactions secondaires se produisent en même temps que la réaction de greffage. Elles conduisent à une augmentation de la masse moléculaire dans le cas où le polymère à greffer est du polyéthylène, ou à sa diminution dans le cas où c'est du polypropylène. Si la quantité de radicaux nécessaire à la réaction de greffage est importante, l'évolution de la masse moléculaire de la polyoléfine conduit à une modification importante de sa viscosité à l'état fondu.

Ces greffages se font généralement en extrudeuse. La viscosité du polyéthylène greffé est si élevée qu'on ne peut plus l'extruder ; la viscosité du polypropylène greffé est si faible que lui aussi on ne peut plus l'extruder.

Ces phénomènes réduisent la quantité de fonctions réactives incorporables sur la polyoléfine par greffage radicalaire de monomères fonctionnels.

EP 617063 décrit le greffage de mélanges de (i) polypropylène homopolymères ou de polypropylène contenant un peu d'éthylène et (ii) de copolymères éthylène propylène pouvant être majoritaires en éthylène. La quantité de monomère à greffer qu'on ajoute au mélange de (i) et (ii) est au plus de 0,35 % en poids de (i) et (ii). Le produit greffé obtenu n'est pas un liant de coextrusion, mais il est ajouté à des polypropylènes chargés en fibres de verres.

Le but de l'invention est de produire des mélanges de (A) et (B) pouvant contenir par exemple 3 à 5 % en poids de greffons.

La demanderesse a découvert qu'il était possible de greffer des quantités élevées de monomère fonctionnel sur des mélanges de polyéthylène et de polypropylène. L'augmentation de la masse moléculaire du polyéthylène est compensée par la diminution de la masse moléculaire du polypropylène présent lors de la réaction de greffage radicalaire. La demanderesse a découvert qu'il est possible de les fabriquer à l'état fondu avec des outils conventionnels d'extrusion ou de mélangeage des matières plastiques. Les produits obtenus par cette méthode ont une fluidité telle qu'il est possible de les mettre en oeuvre facilement dans les procédés classiques de transformation des matières plastiques, de les mélanger de façon homogène avec d'autres polymères à l'état fondu, avec des techniques classiques dans des conditions habituelles de températures. Comparativement, des polyéthylènes greffés aux mêmes taux sont très visqueux et il n'est pas possible de les mettre en oeuvre dans des conditions normales de transformation. De plus, il n'est pas possible de les mélanger de façon homogène avec d'autres polymères à l'état fondu avec des techniques usuelles dans des conditions habituelles de température.

La présente invention concerne aussi une structure multicouche composée d'une couche comprenant le liant précédent, et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique.

Selon cette forme, le liant peut être utilisé comme film de protection.

Selon une autre variante, l'invention concerne aussi la structure précédente et directement attachée à celle-ci, du côté du liant une couche (F) à base de polyoléfine.

S'agissant du liant de l'invention, (A) est choisi parmi les polyéthylènes homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

Des exemples d'alpha-oléfines ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1—eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1—otacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- les époxydes insaturés.

Des exemples d'époxydes insaturés sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.
- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs anhydrides.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophtalique.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- (A) peut comprendre plusieurs comonomères.

Avantageusement le polymère (A), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène. La densité de (A) peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polymères (A) on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%
- les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions de (méth)acrylate étant comme les copolymères ci-dessus, la quantité d'anhydride maléique étant jusqu'à 10% et de préférence 0,2 à 6% en poids.
- les copolymères éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères.

res, les proportions étant les mêmes que dans le copolymère précédent.

S'agissant de (B1) c'est un polypropylène homo- ou copolymère. A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples de telles alpha oléfines sont les mêmes que pour (A) sauf à remplacer le propylène par l'éthylène dans la liste
- les diènes

(B1) peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

A titre d'exemple de polymère (B1) on peut citer

- le polypropylène
- les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR.

Avantageusement le polymère (B1), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

(B2) est choisi parmi le poly (1-butène) ou les copolymères du 1-butène avec l'éthylène ou une autre alpha oléfine ayant de 3 à 10 carbones, sauf le propylène déjà cité en (B1).

(B3) est choisi parmi le polystyrène ou les copolymères du styrène. Parmi les copolymères, on peut citer à titre d'exemple les diènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone.

La densité de (B) peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI est compris avantageusement entre 1 et 30 g/10 min. Les proportions respectives de (A) et (B) peuvent être quelconques. Quand les liants de coextrusion de l'invention sont utilisés dans des structures comprenant une couche de polyoléfine (F), on préfère que (A) soit majoritaire dans le mélange de (A) et (B) si (F) est à base de polyéthylène ou est constitué essentiellement de polyéthylène. Par contre quand (F) est à base de polypropylène ou est constitué essentiellement de polypropylène alors on préfère que dans le mélange de (A) et (B) il y ait une majorité de (B).

Le mélange de (A) et (B) est greffé par un monomère fonctionnel. A titre d'exemples de fonctions greffées on peut citer les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes.

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés.

Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthyl-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylène-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique.

Des exemples d'autres monomères de greffage comprennent des esters alkylés en C₁-C₈ ou des dérivés esters glycidiques des acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate de butyle, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, maléate de mono-éthyle, maléate de diéthyle, fumarate de monométhyle, fumarate de diméthyle, itaconate de monométhyle, et itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que acrylamide, méthacrylamide, monoamide maléique, diamide maléique, N—monoéthylamide maléique, N,N-diéthylamide maléique, N—monobutylamide maléique, N,N-dibutylamide maléique, monoamide fumarique, diamide fumarique, N—monoéthylamide fumarique, N,N-diéthylamide fumarique, N—monobutylamide fumarique et N,N-dibutylamide fumarique ; des dérivés imides des acides carboxyliques insaturés tels que maléimide, N-butylmaléimide et N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de sodium, méthacrylate de sodium, acrylate de potassium, et méthacrylate de potassium.

Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère de greffage sur le mélange de (A) et (B).

Par exemple, ceci peut être réalisé en chauffant les polymères (A) et (B) à température élevée, environ 150° à environ 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans initiateur de radicaux. Des solvants appropriés qui peuvent être utilisés dans cette réaction sont le benzène, toluène, xylène, chlorobenzène, cumène, etc. Des initiateurs de radicaux appropriés qui peuvent être utilisés comprennent le t-butyl-hydroperoxyde, cumène—hydroperoxyde, di-iso-propyl-benzène-hydroperoxyde, di-t-butyl-peroxyde, t-butyl-cumyl-peroxyde, (dicumyl-peroxyde, 1,3-bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzène, acétyl-peroxyde, benzoyl-peroxyde, iso-butyl-ryl-peroxyde, bis-3,5,5-trimé-

thyl-hexanoyl-peroxyde, et méthyl-éthyl-cétone-peroxyde.

Dans le mélange de (A) et (B) modifié par greffage obtenu de la façon susmentionnée, la quantité du monomère de greffage peut être choisie d'une façon appropriée mais elle est de préférence de 0,01 à 10%, mieux de 0,1 à 5%, par rapport au poids de (A) et (B) greffés.

La quantité du monomère greffé est déterminée par dosage des fonctions succiniques par spectroscopie IRTF.

Le mélange cogreffé de (A) et (B) est avantageusement dilué dans une polyoléfine (C) ou dans un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D).

La polyoléfine (C) peut être choisie parmi les polymères (A) et (B). Si (A) est majoritaire dans le mélange de (A) et (B) avantageusement on choisit (C) parmi les polymères (A). Si (B) est majoritaire dans le mélange de (A) et (B) avantageusement on choisit (C) parmi les polymères (B).

(D) est un polymère à caractère élastomérique c'est-à-dire qu'il peut être un (i) élastomère au sens de ASTM D412 c'est-à-dire un matériau qui peut être étiré à température ambiante à deux fois sa largeur, maintenu ainsi 5 minutes puis quand il est relâché il revient à moins de 10% près à sa longueur initiale ou (ii) un polymère n'ayant pas exactement ces caractéristiques précédentes mais pouvant être étiré et revenir sensiblement à sa longueur initiale.

Avantageusement le MFI de (D) est compris entre 0,1 et 50.

A titre d'exemple de polymères (D) on peut citer :

- les EPR (éthylène propylène rubber) et les EPDM (éthylène propylène diène)
- les polyéthylènes obtenus par catalyse métallocène et de densité inférieure à 0,910 g/cm³.
- les polyéthylènes de type VLDPE (très basse densité) ;
- les élastomères styréniques tels que les SBR (styrène - butadiène-rubber), les copolymères blocs styrène-buta-diène-styrène (SBS), les copolymères blocs styrène-éthylène/butène/styrène (SEBS) et les copolymères blocs styrène-isoprène-styrène (SIS).
- les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester d'acide carboxylique insaturé (déjà défini dans (A))
- les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé (déjà défini dans (A)).

La quantité de (C) ou (D) ou (C)+(D) est de 20 à 1 000 parties pour 10 parties de (A)+(B) greffés et de préférence 60 à 500.

Avantageusement on utilise (C) et (D). Les proportions préférées sont telles que (D)/(C) est compris entre 0 et 1 et plus particulièrement entre 0 et 0,5.

Le liant de l'invention peut être fabriqué par les moyens habituels des thermoplastiques par mélange à l'état fondu dans des extrudeuses, bivis, BUSS, des malaxeurs ou des mélangeurs à cylindre. (A) et (B) peuvent être prémélangés à sec ou à l'état fondu puis être greffés à l'état fondu ou en solution dans un solvant. Ils peuvent aussi être ajoutés séparément dans un dispositif de mise en contact et malaxage (par exemple une extrudeuse) ainsi que le monomère de greffage et l'initiateur de radicaux. Après greffage au mélange éventuellement avec (C) ou (D).

Le liant de l'invention peut comprendre encore divers additifs tels que des antioxydants, des absorbeurs d'ultra-violets, des agents antistatiques, des pigments, des colorants, des agents de nucléation, des charges, des agents de glissement, des lubrifiants, des produits ignifuges et des agents anti-blocage.

Les exemples d'anti-oxydants sont le 2,6-di-t-butyl-p-crésol, O-t-butyl-p-crésol, tétrakis-[méthylène-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]méthane, la p-naphtylamine, et la para-phénylènediamine.

Les exemples d'absorbeurs d'ultra-violets sont la 2,4-dihydroxybenzophénone, le 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(2-hydroxy-3-t-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, et le bis(2,2',6,6')-tétraméthyl-4-pipéridine)sébacate.

Les exemples d'agents antistatiques sont la lauryldiéthanolamine, palmityl-diéthanolamine, stéaryl-di-éthanolamine, oléyl-diéthanolamine, béhényldiéthanolamine, polyoxyéthylène-alkylamines, le stéaryl-monoglycéride, et la 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone.

Les exemples de colorants comprenant des pigments et des colorants sont le noir de carbone, blanc de titane, jaune de cadmium et bleu de phtalocyanine de cuivre.

Les exemples d'agents de nucléation sont le p-tert-butylbenzoate d'aluminium, dibenzylidène-sorbitol, et hydroxy-di-p-t-butylbenzoate d'aluminium.

Les exemples de charge sont les fibres de verres, fibres de carbone, talc, argile, silice, carbonate de calcium, sulfate de baryum, hydroxyde de magnésium, hydroxyde de calcium et oxyde de calcium.

Les exemples d'agents de glissement sont le stéaramide, oléamide et érucinamide.

Les exemples de lubrifiants sont le stéarate de calcium, stéarate de zinc, stéarate d'aluminium, stéarate de magnésium, et cire de polyéthylène.

Les exemples de produits ignifuges sont l'oxyde d'antimoine, le décabromobiphényl-éther, et la bis(3,5-dibromo-4-bromopropoxyphényl)sulfone.

Les exemples d'agents anti-blocage sont le dioxyde de silicium et le polystyrène.

Les quantités de ces autres additifs peuvent être choisies parmi les quantités appropriées qui n'affectent pas d'une façon défavorable les liants de l'invention. Par exemple, rapportées au poids total de (A)+(B)+(C)+(D), les quantités appropriées sont d'environ 0,01 à environ 5% en poids pour les antioxydants ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les absorbeurs d'ultra-violets ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les agents antistatiques ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les agents colorants ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les agents de nucléation ; environ 0,1 à environ 60% en poids pour les charges ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les agents de glissement ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les lubrifiants ; environ 0,1 à environ 50% en poids pour les produits ignifuges ; et environ 0,01 à environ 30% en poids pour les agents anti-blocage.

La structure multicouche de la présente invention est constituée par la couche comprenant le liant précédent, et par une couche de résine polaire oxygénée ou azotée, ou d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le PET ou l'EVOH, ou une couche métallique.

Des exemples de résines polaires préférées dans la couche autre que le liant sont les résines de polyamide, un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, et les polyesters.

Plus spécifiquement, elles comprennent des polyamides synthétiques à longue chaîne ayant des motifs structuraux du groupe amide dans la chaîne principale, tels que le PA-6, PA-6,6, PA-6,10, PA-11 et le PA-12 ; un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un degré de saponification d'environ 90 à 100% en moles, obtenu en saponifiant un copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en éthylène d'environ 15 à environ 60% en moles ; des polyesters tels que le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le polyéthylène naphthénate et des mélanges de ces résines.

La couche d'oxyde minéral peut être par exemple de la silice, elle est déposée sur une couche de PE, PET ou EVOH. La structure de l'invention comprend donc respectivement : une couche de liant, une couche de S_iO_2 (ou S_iO_x) et soit PE, soit PET soit EVOH.

La couche métallique peut être par exemple une feuille, une pellicule ou une feuille d'un métal tel que l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et le nickel, ou un alliage contenant au moins un de ces métaux comme constituant principal. L'épaisseur de la pellicule ou de la feuille peut être convenablement choisie et elle est par exemple d'environ 0,01 à environ 0,2 mm. Il est de pratique courante de dégraisser la surface de la couche métallique avant de laminier sur elle le liant de l'invention.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la structure précédente était associée à d'autres couches.

L'invention concerne aussi la précédente structure associée du côté du liant à une couche (F) à base de polyoléfine. La polyoléfine (F) peut être choisie parmi les polymères (A) et (B) précédents.

Ces structures sont utiles pour faire des emballages, par exemple des corps creux rigides tels que des flacons ou des bouteilles ou des poches souples, ou des films multicouches.

Les liants de l'invention sont utiles pour les structures suivantes.

PE/liant/EVOH/liant/PE (PE désigne le polyéthylène)
PE/liant/EVOH
PE/liant/PA
PP/liant/PA
PP/liant/EVOH/liant/PP (PP désigne le polypropylène).

Ces structures et ces emballages peuvent être fabriqués par coextrusion, lamination, extrusion-soufflage ...

Exemples

NOMENCLATURE DES PRODUITS UTILISES :

On utilise les produits suivants :

OREVAC 1 : Mélange de polyoléfines à base de polyéthylène de densité = 0.909 g/cm³, de MFI = 0.8 et de point de fusion = 117°C greffé anhydride maléïque

OREVAC 2 : Polypropylène greffé anhydride maléïque de densité = 0.89 g/cm³, de MFI = 2 et de point de fusion = 151°C

A1 CLEARFLEX MQ F0 : Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 12 et de densité = 0.895 g/cm³ *a*

A2 CLEARFLEX MP D0 : Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 7 et de densité = 0.900 g/cm³ *a*

EP 0 802 207 A1

- A3 CLEARFLEX CL D0 :** Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 2.7 et de densité = 0.900 g/cm³ *a*
- A4 TAFMER P048 :** Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 1 et de densité = 0.870 g/cm³ *b*
- 5 **A5 EXACT 3027 :** Polyéthylène très basse densité linéaire à catalyse métallocène de MFI = 3.5 et de densité = 0.900 g/cm³ *a*
- A6 ENGAGE 8200 :** Polyéthylène très basse densité linéaire à catalyse métallocène de MFI = 5 et de densité = 0.870 g/cm³ *b*
- 10 **A7 PEHD 2250 MN 53 :** Polyéthylène haute densité de MFI = 25 et de densité = 0.953 g/cm³
- A8 LOTADER 1:** Copolymère Ethylène/Acrylate d'éthyle/Anhydride maléïque (90.8/6/3.2) de MFI = 200
- 15 **A9 ENGAGE 8100 :** Polyéthylène très basse densité linéaire à catalyse métallocène de MFI = 1 et de densité = 0.870 g/cm³ *b*
- B1 ADSYL 7130XCP :** Copolymère Propylène/Ethylène de densité = 0.89 g/cm³ et de MFI = 5.5 (230°C / 2.16 kg)
- 20 **B2 PP 3010 GN 5 :** Copolymère à blocs Propylène / Ethylène de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI = 1 (230°C / 2.16 kg)
- B3 VESTOLEN P5300 :** Copolymère Propylène/Ethylène de densité = 0.904 g/cm³ et de MFI = 12 (230°C/2.16 kg)
- 25 **B4 PP 3400 MN 1 :** Polypropylène homopolymère de densité = 0.905 g/cm³ et de MFI = 40 (230°C/2.16 kg)
- B5 PP 3400 MR 5 :** Copolymère à blocs Propylène / Ethylène de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI = 40 (230°C / 2.16 kg)
- 30 **B6 PP 3060 MN 5 :** Copolymère à blocs Propylène / Ethylène de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI = 6 (230°C / 2.16 kg)
- B7 PP 3010 GN 5 :** Copolymère à blocs Propylène / Ethylène de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI = 1 (230°C / 2.16 kg)
- 35 **C1 STAMYLEX 1026:** Polyéthylène basse densité linéaire de MFI = 2.2 et de densité = 0.919 g/cm³ *a*
- C2 STAMYLEX 1046 :** Polyéthylène basse densité linéaire de MFI = 4.4 et de densité = 0.919 g/cm³ *a*
- 40 **C3 FLEXIRENE CL10 :** Polyéthylène basse densité linéaire de MFI = 2.5 et de densité = 0.918 g/cm³ *a*
- C4 LACQTENE LD 0304 :** Polyéthylène basse densité radicalaire de MFI = 4 et de densité = 0.923
- 45 **C5 PP 3021 GN3 :** Polypropylène copolymère statistique de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI = 2 (230°C / 2.16 kg)
- D1 CLEARFLEX FF D0 :** Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 0.8 et de densité = 0.900 g/cm³ *a*
- 50 **D2 EXXELOR PE 808 :** Copolymère Ethylène/Propylène à 23% de propylène et de MFI = 0.17
- D3 LOTRYL 1 :** Copolymère Ethylène/Acrylate de méthyl (71/29) de MFI = 3
- D4 CLEARFLEX CL D0 :** Polyéthylène très basse densité linéaire de MFI = 2.7 et de densité = 0.900 g/cm³. *a*
- 55 **PROCEDE DE FABRICATION DES MELANGES M I GREFFES :**

Les produits sont greffés par de l'anhydride maléïque. Ils sont fabriqués en extrudeuse bi-vis corotative de type WERNER ou LEISTRITZ.

Les extrudeuses comprennent 8 zones numérotées Z1 à Z8. Z8 est située en fin d'extrudeuse du côté de la sortie des produits greffés. On opère aux températures habituelles.

L'anhydride maléique, sur poudre de polymère, et les polymères A et B à greffer sont introduits en zone Z1 par l'intermédiaire de deux doseurs pondéraux séparés.

L'initiateur radicalaire, pur ou en dilution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z2. Les températures dans les zones Z3, Z4 et Z5 sont au moins suffisantes pour que 99.9% de l'initiateur radicalaire réagisse avant la zone Z6. L'initiateur utilisé est le peroxyde de 2,5 diméthyl-2,5 (ditertiobutyl) hexane (LUPEROX 10) (DHBP).

Les résidus de l'initiateur radicalaire, le solvant et l'anhydride maléique non réagi sont dégazés sous vide en zone Z6.

Le débit d'extrusion en sortie de la zone Z8 varie suivant la vitesse de vis imposée entre 12 et 15 kg/h.

Le jonc est granulé après refroidissement.

Dans les exemples 1 à 27 les mélanges M i ont été greffés selon le procédé décrit précédemment. Les produits ont été caractérisés par leur indice de fluidité (MFI sous 2.16 kg à 190°C exprimé en dg/mn) et la teneur en anhydride maléique (AM) greffée (exprimée en pourcents massiques).

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A1	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 8	M 9	M 10	M 11	M 12
A2												
A3												
A4							100	75	50			
A5	100	75	50							100	80	50
A6				100	75	50						
A7												
A8												
B1												
B2		25	50		25	50		25	50		20	50
B3												
B4												
B5												
DHBP %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
AM %	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4
AM greffé %	1.5	1.6	1.4	2	2.1	1.8	1.8	1.7	1.5	2.5	2.7	3
MFI (190°C; 2.16kg)	0	0.1	0.7	0	0.7	1.7	0.1	1.6	5	0	0.1	0.9

TABLEAU 1

EXEMPLES	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	M 13	M 14	M 15	M 16	M 17	M 18	M 19	M 20	M 21	M 22	M 23	M 24	M 25	M 26	M 27
A1 CLEARFLEX MQ F0					80	50	100	90	80	70					
A2 CLEARFLEX MP D0											100	80			
A3 CLEARFLEX CL D0															
A4 TAFMER P048	80	50													
A5 EXACT 3027															
A6 ENGAGE 8200															
A7 PEHD 2250 MN 53			100	80											
A8 LOTADER 1													100	80	80
B1 ADSYL 7130XCP				20										20	20
B2 PP 3010 GN 5					20	50		10	20	30					
B3 VESTOLEN P5300															
B4 PP 3400 MN 1												20			
B5 PP 3400 MR 5	20	50													
DHBP %	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.33	0.3	0.3	0.3	0.2	0.15	0.15	0.3
AM %	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	3	3	1	2	4
AM greffé %	2.1	2.3	1.6	1.5	2.15	2.6	2.7	2.6	3.2	2.8	2.5	2	0.8	1.4	2
MFI (190°C; 2.16kg)	0.1	3.6	0.4	2.9	0.2	3	0	0	0.1	0.5	0	0.3	14	80	30

TABLEAU 1 (Suite)

PROCEDE DE FABRICATION DES LIANTS L_{i,j} : (L_i, j est fabriqué à partir de M_i)

Les liants L_{i,j} sont fabriqués en extrudeuse bi-vis corotative de type WERNER ou LEISTRITZ, ayant 8 zones (Z1 à Z8) comme précédemment et dans les conditions habituelles de température.

Le mélange greffé M_i et les polymères C et D à mélanger sont introduits en zone Z1 par l'intermédiaire de deux doseurs pondéraux séparés. Les granulés des polymères C et D ont préalablement été mélangés à sec dans un mélangeur lent à tonneau dans les proportions souhaitées. Les températures dans les zones sont au moins suffisantes pour assurer la fusion des différents produits et permettre un bon mélangeage de la masse fondue.

Le débit d'extrusion en sortie de la zone Z8 varie suivant la vitesse de vis imposée entre 12 et 15 kg/h.

Le jonc est granulé après refroidissement. Les produits sont caractérisés par leur indice de fluidité (MFI sous 2.16

kg à 190°C exprimé en dg/mn).

Les liants L i, j utilisés dans les exemples 28 à 47 ont été fabriqués selon le procédé décrit précédemment. Leurs caractéristiques sont reportés dans le tableau 2.

EXEMPLES	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
LIANT L i, j	Témoir	Témoir	L 2,1	L 3,1	L 5,1	L 5,2	L 5,3	L 5,4	L 6,1	L 8,1
MELANGE M i			10	10	10	2,5	10	10	10	10
OREVAC 1	100	100								
C1			67,5	67,5	67,5				67,5	67,5
C2						73,1	67,5	67,5		
C3										
C4										
D1							22,5			
D2			22,5	22,5	22,5	24,4			22,5	22,5
D3								22,5		
MFI (190°C; 2.16kg)	0,8	0,8	1	1	1	1,8	2,3	3,8	1,2	1,2
Liant évalué	ADHERENCE après extrusion (N/15 mm)	5	2,4	3,3	5	2,5	5,9	5	3,4	3,1
sur ERWEPA	ADHERENCE 8 jours après extrusion (N/15 mm)	7	5,2	5,3	6,5	3,3	7,8	6	5,8	5,5
Liant évalué	ADHERENCE après extrusion (N/15 mm)		8,5							
sur BARMAG	ADHERENCE 8 jours après extrusion (N/15 mm)		8,5							

TABLEAU 2

EXEMPLES	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
LIANT Lij	L 9,1	L 12,1	L 14,1	L 15,1	L 15,2	L 18,1	L 23,1	L 26,1	L 26,1	L 27,1
MELANGE M i	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
OREVAC 1										
C1 STAMYLEX 1026	67.5	67.5	67.5	67.5		67.5	67.5			
C2 STAMYLEX 1046								67.5	67.5	
C3 FLEXIRENE CL10										67.5
C4 LACQTENE LD 0304					67.5					
D1 CLEARFLEX FF D0										
D2 EXXELOR PE 808	22.5	22.5	23	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
D3 LOTRYL 1										
MFI (190°C; 2.16kg)	1.1	1.2	1.1	1	1.4	0.8	0.9	1.9	1.9	1.4
LIANT évalué	1.9	1.9	2.8		2.6	3.3	2.7	3.9		2.3
sur ERWEPA	4.1	5.6	5.9		3.9	5.5	4.3	6.5		4.7
LIANT évalué				6.9					6.8	
sur BARMAG				7					6	

TABLEAU 2 (Suite)

Mise en oeuvre et évaluation des liants :

Dans les exemples 28, 30 à 40, 42 à 45 et 47, les liants L_{2,1}, L_{3,1}, L_{5,1}, L_{5,2}, L_{5,3}, L_{5,4}, L_{6,1}, L_{8,1}, L_{9,1}, L_{12,1}, L_{14,1}, L_{15,1}, L_{15,2}, L_{18,1}, L_{23,1}, L_{26,1} et L_{27,1} ont été évalués comme liants du système 5 couches PE/Liant/EVOH/Liant/PE comparativement à un liant classique de ce type d'application (OREVAC 1). Le PE est le PEBD 1020 FN 24 et l'EVOH, le SOARNOL ET. La structure cinq couches a été réalisée sur un ensemble d'extrudeuses ERWEPA en film cast dans les conditions habituelles d'extrusion de ce genre de structure avec les épaisseurs suivantes 20/10/10/10/20 exprimées en µm.

L'adhésion a été évaluée par pelage avec un angle de pelage libre à une vitesse de traverse de 200 mm/mn sur des éprouvettes prédécoupées de 15 mm de large et 20 mm de long. L'adhérence est mesurée juste après l'extrusion et 8 jours plus tard (TABLEAU 2).

Dans les exemples 29, 41 et 46, les liants L_{15,1} et L_{26,1} ont été évalués comme liants du système 3 couches PE/Liant/EVOH comparativement à un liant classique de ce type d'application (OREVAC 1). Le PE est le PEBD 1020 FN 24 et l'EVOH, le SOARNOL DT. La structure trois couches a été réalisée sur un ensemble d'extrudeuses BARMAG

EP 0 802 207 A1

en film soufflé dans les conditions habituelles d'extrusion de ce genre de structure avec les épaisseurs suivantes 40/10/20 exprimées en μm .

L'adhésion a été évaluée par pelage avec un angle de pelage libre à une vitesse de traverse de 200 mm/mn sur des éprouvettes prédécoupées de 15 mm de large et 20 mm de long. L'adhérence est mesurée juste après l'extrusion et 8 jours plus tard (TABLEAU 2).

PROCEDE DE FABRICATION DES MELANGES Mi GREFFES :

Dans les exemples 48 et 49 les mélanges Mi ont été greffés selon le même procédé que pour les exemples 1 à 27.

	EXEMPLES	48	49
		M 48	M49
A1	CLEARFLEX MQ F0		
A2	CLEARFLEX MP D0		
A3	CLEARFLEX CL D0		
A4	TAFMER P048		
A5	EXACT 3027		
A6	ENGAGE 8200		
A7	PEHD 2250 MN 53		
A8	LOTADER 1		
A9	ENGAGE 8100	30	20
B1	ADSYL 7130XCP		
B2	PP 3010 GN 5		
B3	VESTOLEN P5300		
B4	PP 3400 MN 1		
B5	PP 3400 MR 5		
B6	PP 3060 MN 5	70	80
B7	PP 3010 GN 5		
	DHBP %	0.35	0.6
	AM %	4	5
	AM greffé %	2.6	2.7
	MFI (190°C; 2.16kg)	16	67

Dans les exemples 53, 54 et 55, les mélanges Mi ont été greffés selon le même procédé que pour les exemples 1 à 27 mais en utilisant le méthacrylate de glycidyle à la place de l'anhydride maléïque. Le monomère à greffer, pur ou en solution dans un solvant approprié, est dans ce cas introduit à l'aide d'une pompe doseuse en zone Z2.

	EXEMPLES	53	54	55
		M 53	M 54	M 55
A1	CLEARFLEX MQ F0			
A2	CLEARFLEX MP D0			
A3	CLEARFLEX CL D0			

(suite)

	EXEMPLES	53	54	55
		M 53	M 54	M 55
A4	TAFMER P048			
A5	EXACT 3027			
A6	ENGAGE 8200		20	30
A7	PEHD 2250 MN 53			
A8	LOTADER 1			
A9	ENGAGE 8100			
B1	ADSYL 7130XCP			
B2	PP 3010 GN 5			
B3	VESTOLEN P5300			
B4	PP 3400 MN 1			
B5	PP 3400 MR 5			
B6	PP 3060 MN 5	100	80	70
B7	PP 3010 GN 5			
	DHBP %	0.5	0.5	0.5
	GMA%	3	3	3
	GMA greffé %	0.56	1	1.2
	MFI (230°C; 2.16kg)	69	33	20
GMA: méthacrylate de glycidyle				

PROCEDE DE FABRICATION DES LIANTS Li,j : (Li,j est fabriqué à partir de Mi)

Les liants Li,j utilisés dans les exemples 50 à 52 ont été fabriqués selon le même procédé que pour les exemples 28 à 47. Leurs caractéristiques sont reportés dans le **tableau 3**

Tableau 3

	EXEMPLES	50	51	52
	LIANT Li,j	Témoin	L 48.1	L 49.1
	MELANGE M i		16	15
	OREVAC 1			
	OREVAC 2	100		
C1	STAMYLEX 1026			
C2	STAMYLEX 1046			
C3	FLEXIRENE CL10			
C4	LACQTENE LD 0304			
C5	PP 3021 GN 5		65	65

Tableau 3 (suite)

	EXEMPLES	50	51	52
D1	CLEARFLEX FF D0			
D2	EXXELOR PE 808			
D3	LOTRYL 1			
D4	CLEARFLEX CL D0		20	20
	MFI (230°C : 2.16 kg)	2	2.3	2.5
Liant évalué sur ERWEPA	ADHERENCE après extrusion (N/15 mm)			
	ADHERENCE 8 jours après extrusion (N/15 mm)			
Liant évalué sur BARMAG	ADHERENCE après extrusion (N/15 mm)	2.9	2.3	4
	ADHERENCE 8 jours après extrusion (N/15 mm)	3.8	5.3	5.3

Mise en oeuvre et évaluation des liants:

Dans les exemples 50, 51 et 52, les liants L 48,1 et L 49,1 ont été évalués comme liants du système 3 couches PP/Liant/EVOH comparativement à un liant classique de ce type d'application (OREVAC 2). Le PP est le PP 3021 GN 3 et l'EVOH, le SOARNOL ET. La structure trois couches a été réalisée sur un ensemble d'extrudeuses BARMAG en film soufflé dans les conditions habituelles d'extrusion de ce genre de structure avec les épaisseurss suivantes 40/10/20 exprimées en µm.

L'adhésion a été évaluée par pelage avec un angle de pelage libre à une vitesse de traverse de 200 mm/mn sur des éprouvettes prédécoupées de 15 mm de large et 20 mm de long.

L'adhérence est mesurée juste après l'extrusion et 8 jours plus tard.

Revendications

1. Mélange utile comme liant de coextrusion, comprenant:

- au moins (A) un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène,
- au moins (B) choisi parmi (B1) le polypropylène ou un copolymère du propylène, (B2) le poly (1-butène) homo ou copolymère, et (B3) le polystyrène homo ou copolymère,

le mélange de (A) et (B) étant greffé par un monomère fonctionnel, ce mélange greffé étant lui-même éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C) ou dans au moins un polymère (D) à caractère élastomérique ou dans un mélange de (C) et (D).

2. Mélange selon la revendication 1 dans lequel (A) comprend au moins 50% et de préférence 75% en mole d'éthylène.

3. Mélange selon la revendication 1 ou 2 dans lequel (B) comprend au moins 50% et de préférence 75% en mole de propylène.

4. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère fonctionnel est choisi parmi les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes et de préférence les anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés.

5. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel (C) est choisi parmi les polymères (A) et (B).

6. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la quantité de (C) ou (D) ou de (C)

et (D) est de 20 à 1 000 parties pour 10 parties du mélange de (A) et (B) greffé et de préférence 60 à 500 parties.

7. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les proportions de (C) et (D) sont telles que (D)/(C) en poids est compris entre 0 et 1 et de préférence entre 0 et 0,5.

8. Structure multicouche comprenant :

- une couche comprenant un liant constitué du mélange des revendications précédentes ;
- et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, ou d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique.

9. Structure selon la revendication 8 comprenant une couche (F) à base de polyoléfine directement attachée à la couche de liant.

10. Structure selon la revendication 9 dans laquelle (F) est constitué essentiellement de polyéthylène et (A) est majoritaire dans le mélange (A)+(B).

11. Structure selon la revendication 9 dans laquelle (F) est constitué essentiellement de polypropylène et (B) est majoritaire dans le mélange (A)+(B).



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0814

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 617 063 A (BASF AG) 28 Septembre 1994 * revendications 1-7,13; exemples * ---	1-11	C08F255/00 C08F255/02 //(C08F255/02, 222:06)
X	US 4 477 532 A (SCHMUKLER SEYMOUR ET AL) 16 Octobre 1984 * colonne 2, ligne 63-68 * * colonne 4, ligne 48-62 * ---	1-11	
X	EP 0 501 762 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 Septembre 1992 * revendications 1,8 * ---	1-11	
X	EP 0 467 178 A (BASF AG) 22 Janvier 1992 * revendications 1-3 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		23 Juillet 1997	Meulemans, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul V : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)